

**RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

**Publication number:** JP5002267  
**Publication date:** 1993-01-08  
**Inventor:** MIYASHITA SATOSHI; ISAMOTO YOSHITSUGU;  
MIURA TAKAO  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** **G03F7/022; H01L21/027; G03F7/022; H01L21/02;**  
(IPC1-7): G03F7/022; H01L21/027  
**- European:**  
**Application number:** JP19910199889 19910716  
**Priority number(s):** JP19910199889 19910716; JP19910078310 19910319

**Report a data error here**

**Abstract of JP5002267**

**PURPOSE:**To provide a radiation sensitive resin compd. which gives high resolution, good developing property, excellent focus allowance and pattern forming property, and from which a positive resist excellent in storage stability can be obtd. **CONSTITUTION:**The radiation sensitive resin compd. contains an alkali-soluble novolac resin, 1,2-quinonediazide compd. and a solvent. The solvent has a structure expressed by formula  $R<1>-CO-Y-CO_2R<2> \dots [I]$ . In formula I,  $R<1>$  and  $R<2>$  are alkyl groups of 1-3 carbon number, Y is an alkylene group of single bond or 1-3 carbon number.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2267

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁)

(21) 出願番号	特願平3-199889	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月16日	(72) 発明者	宮下 聡 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-78310	(72) 発明者	勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(32) 優先日	平3(1991)3月19日	(72) 発明者	三浦 孝夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

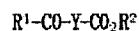
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストを得ることができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

\* 【構成】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1,2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式 (I)

【化1】



... [1]

ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基を表わし、Yは単結合または炭素数1～3のアルキレン基を表わす、

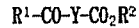
で表わされる構造を有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1,2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線\*



\*性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式(I)

【化1】

... [1]

ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1~3のアルキル基を表わし、Yは単結合

または炭素数1~3のアルキレン基を表わす、

で表わされる構造を有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

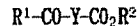
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感放射線性樹脂組成物に関し、詳しくは紫外線、遠赤外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトン放射線、プロトンビームなどの放射線に感応する高集積回路を作製する為のポジ型レジストに関し、さらに詳しくはi線(365nmの紫外線光)およびg線(436nmの紫外線光)に感応する高集積回路を作製するためのポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポジ型レジストは高解像度のレジストパターンが得られるので、集積回路の製造において多く用いられている。ところで、半導体技術の進歩に伴い、ますます、高集積化、すなわち、微細化が進み今や0.5 $\mu$ mからそれ以下のサブミクロンの解像度が必要になっ※



ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1~3のアルキル基を表わし、Yは単結合

または炭素数1~3のアルキレン基を表わす、

【0006】で表わされる構造を有することを特徴とする。

【0007】本発明の感放射線性組成物(以下単に「組成物」という)は、溶剤として、上記一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤を含有する。一般式(I)中 $R^1$ および $R^2$ は同一もしくは異なり炭素数1~3のアルキル基を表わす。かかるアルキル基はメチル基、エチル基、n-プロピル基またはiso-プロピル基のいずれかである。またYは単結合または炭素数1~3のアルキレン基である。かかるアルキレン基はメチレン基、1,1-エチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、1,1-プロピレン基または2,2-プロピレン基である。

【0008】一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤としては、例えば、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブ

10※てきた。この様な状況において、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストに対する要求は、非常に強い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストを得ることができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1,2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式(I)

【0005】

【化2】

... [1]

タン酸エチル等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、ビルビン酸エチル、アセト酢酸メチルおよびアセト酢酸エチルが好ましい。

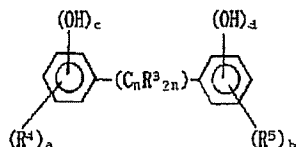
【0009】一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤は単独で用いることもできるが、他の溶剤と混合して用いることもできる。他の溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチル

3

エチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類; 2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、メチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。

【0010】さらにベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は1種または2種類以上使用してもよい。

【0011】本発明においては、これら溶剤の全量のうち、一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤の占める割合は5.0%以上が好ましい。一般式(I)で表わさ\*



ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基、芳香環を1~2個有し且つ置換基を有しているもよい芳香族基を表わし、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $n$ は同一もしくは異なり、0~3の整数である。但し $c+d=1\sim4$ である、

【0016】で表わされる化合物B 40重量以下との混合物、好ましくは樹脂A 60~95重量部と化合物B 40~5重量部との混合物、さらに好ましくは樹脂A 70~95重量部と化合物B 30~5重量部との混合物が使用される。

【0017】一般式(A)で表わされるフェノール類(以下、単に「フェノール類A」という)としては、例えば2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。これらのフェノール類は2種以上混合して使用する

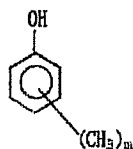
4

\*れる溶剤の占める割合が50%未満であると、保存安定性が低下する。

【0012】本発明の組成物においては、前期アルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、好ましくはm-クレゾール、p-クレゾールまたは一般式(A)で表わされるフェノール類をアルデヒド類と重縮合させたノボラック樹脂が使用される。m-クレゾールとp-クレゾールと下記一般式(A)

【0013】

【化3】



... (A)

ここで $m$ は2または3である、

【0014】で表わされるフェノール類を、添付図面の図1の点A、B、C、DおよびEで囲まれた斜線部分、好ましくは点F、B、C、GおよびHで囲まれた部分に示した割合(モル比)で用い、これらをアルデヒド類と重縮合させた樹脂(以下、単に「樹脂A」という)あるいはかかる樹脂A 60重量部以上と下記一般式(B)

【0015】

【化4】

... (B)

こともできる。

【0018】m-クレゾールの使用割合が20モル%未満では、現像性および保存安定性が悪化し易く、95モル%を越えるとパターン形状、解像度が悪化し易くなる。p-クレゾールの使用割合が60モル%を越えると解像度、パターン形状、現像性が悪化し易くなる。フェノール類Aの使用割合が80モル%を越えると現像性、保存安定性が悪化し易くなる。

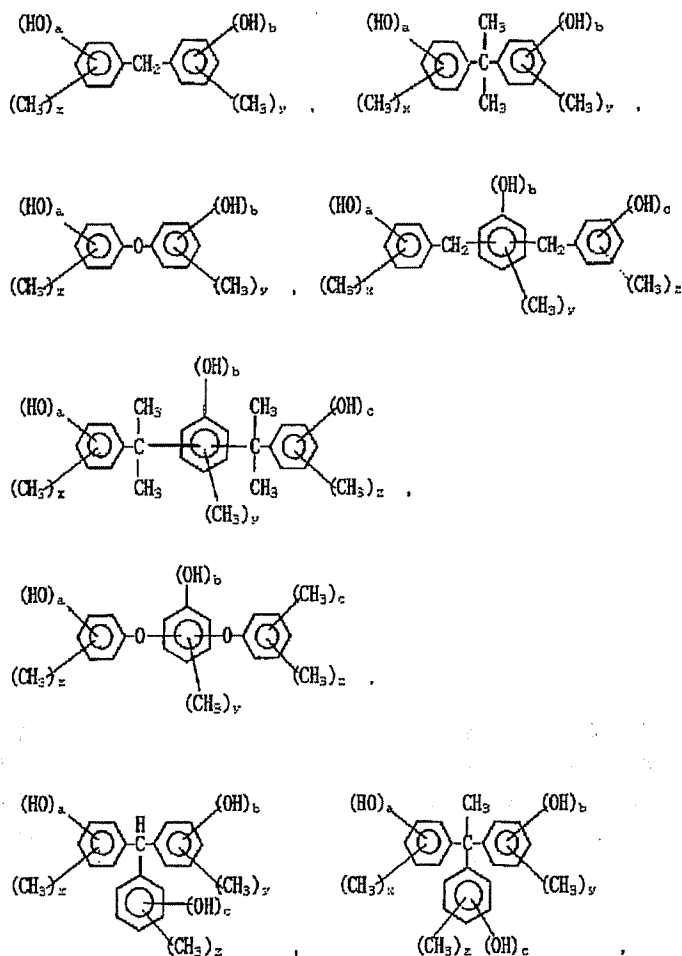
【0019】一般式(B)で表わされる化合物B(以下、単に「化合物B」という)としては、例えば以下の構造式で表わされる化合物を使用することができる。化合物Bは、2種以上混合して使用することもできる。

【0020】

5

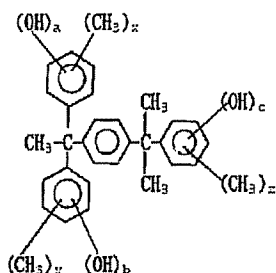
6

【化5】



【0021】

【化6】



上記式中において、a、bおよびcは各々0～3であり（ただし、すべてが0ではあり得ない）そしてx、yおよびzは各々0～3である（但し、(a+x)、(b+y)および(c+z)はいずれも4を超えない）。

【0022】化合物Bのうち、1,1-ビス（2-ヒドロキシフェニル）メタン、1-（2-ヒドロキシフェニル）-1-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,1,1-トリ

ス（2-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（2-ヒドロキシフェニル）-1-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-（2-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,1-トリス（2-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1

ービス(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン等が好ましい。

【0023】樹脂Aと化合物Bとを混合して使用する場合に、樹脂Aの使用割合が60重量部未満では、現像性、フォーカス許容性、保存安定性が悪化し易く、95重量部を越えると、解像度、パターン形状が悪化し易くなる。化合物Bの使用割合が5重量部未満では、解像度、パターン形状が悪化し易く、40重量部を越えると、現像性、フォーカス許容性、保存安定性が悪化し易くなる。

【0024】樹脂Aの重縮合に使用されるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラル、アセトアルデヒド等を挙げることができ、これらのアルデヒド類のうち、特にホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。アルデヒド類の使用割合は、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、0.7~3モルが好ましく、より好ましくは0.75~1.3モルである。

【0025】前記重縮合反応に用いられる酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、酢酸等を挙げることができる。

【0026】本重縮合においては、通常、反応媒質としては水が用いられ、この場合、酸性触媒の使用量は、通常、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。また、反応媒質として親水性溶媒を使用する場合の酸性触媒の使用量は、通常、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、 $1 \times 10$

-4~5モルである。

【0027】ここで、親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、または、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類等が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり、20~1000重量部である。

【0028】重縮合の反応温度は、反応原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常、10~200℃、好ましくは、70~130℃である。

【0029】また重縮合の方法としては、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール類A、アルデヒド類等を反応の進行と共に加えていく方法等を挙げることができる。

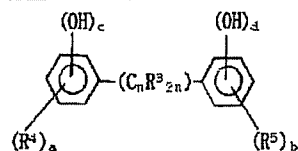
【0030】重縮合終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒および反応媒質を除去するために、一般的に内温を130~230℃に上昇させ、減圧下、例えば、20~50mmHg程度で揮発分を溜去し、樹脂Aを回収する。また重縮合終了後、樹脂を溶解できる溶媒、例えばメチルアルコール、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン等に反応混合物を溶解し、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の沈殿剤を添加することによって、樹脂Aを析出させ、析出物を分離して回収することもできる。さらに樹脂Aを回収する際、溶媒と沈殿剤の比率を変えることにより、高分子成分や低分子成分を分別することができ、この方法で得た樹脂を使用することもできる。

【0031】このようにして得られる樹脂Aのポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、2,000~20,000であることが好ましく、3,000~15,000であることがさらに好ましい。Mwが20,000を越えると、現像性および感度が低下する傾向がみられ、またMwが2,000以下であると、耐熱性が低下する傾向がみられる。

【0032】本発明の組成物に用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物、例えば上記一般式(B)

【0033】

【化7】



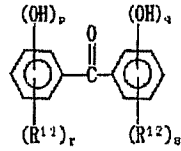
... (B)

ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基、芳香環を1~2個有し且つ置換基を有しているもよい芳香族基を表わし、a、b、c、dおよびnは同一もしくは異なり、0~3の整数である。但し $c+d=1\sim4$ である、

【0034】で表わされる化合物B、下記一般式(C)  
【0035】

\*【化8】

\*



... (C)

ここで、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~3のアルキル基またはアルコキシ基を表わし、p、q、rおよびsは0~5の整数である。但しp+q=2~6、r+s=0~5である、

【0036】で表わされる化合物Cまたはヒドロキシフラバン系化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-4または5-スルホン酸クロリドとの縮合物を用いることができる。具体的には、以下の化合物を挙げることができる。

【0037】1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタ 30  
ン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-※

※(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4-トリメチル-2',4',7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル。

【0038】これらの1,2-キノンジアジド化合物は1種単独でまたは2種以上混合して用いられる。なお1,2-キノンジアジドのエステル化率は50モル%~100モル%が好ましい。なお、エステル化率は下記式(1)から算出される。

【0039】

【式1】

$$\text{エステル化率(\%)} = \frac{\text{1,2-キノンジアジドスルホン基のモル数}}{\text{ヒドロキシ化合物のエステル化前のヒドロキシ基のモル数}} \times 100$$

【0040】1,2-キノンジアジド化合物の配合量は、樹脂Aと化合物Bとの総量100重量部に対して、5~75重量部であり、好ましくは10~50重量部である。1,2-キノンジアジド化合物の配合量が少なすぎると、放射線照射部と放射線未照射部とのアルカリ水溶液からなる現像度に対する溶解性に差をつけにくく、 40  
パターンングが困難となり、また配合量が多すぎると、短時間の放射線照射では加えた1,2-キノンジアジド化合物の全てを分解することが出来ずアルカリ水溶液からなる現像液による現像が困難となる。

【0041】本発明の組成物は、樹脂A、化合物B、1,2-キノンジアジドを前記一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤を含む溶剤に溶解させることにより得ることができる。

【0042】本発明の組成物には、放射線に対する感度を向上させるために増感剤を配合することもできる。こ 50

これらの増感剤としては、例えば、2H-ピリド- (3, 2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド- (3, 2-b)- (1, 4)-ベンゾアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、1,2-キノンジアジド化合物100重量部に対して通常50重量部以下である。

【0043】また本発明の組成物には、塗布性、例えばストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレ

ンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成社製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭硝子社製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業社製）アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフロノ.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量%以下である。

【0044】さらに本発明の組成物には、放射線照射部を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするための染料、例えば1,7-ビス（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン等のβ-ジケトン構造を有する染料、5-ヒドロキシ-4-（4-メトキシフェニルアゾ）-3-メチル-1-フェニルピラゾール等のピラゾールまたはイミダゾール構造を有する染料や顔料および接着性を改良するための接着助剤を配合することもできる。

【0045】また本発明の組成物には、必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

【0046】本発明の組成物をシリコンウエハー等の基板に塗布する方法としては、前記樹脂A、化合物B、1,2-キノンジアジド化合物および一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤、並びに各種配合剤の所定量を、例えば固形分濃度が20~40重量%となるように溶解させ、例えば、孔径0.2μm程度のフィルターで濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等により塗布する方法があげられる。

【0047】本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ（4.3.0）-5-ノナン等の環状アミン類を溶解してなるアルカリ水溶液が使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0048】また本発明の組成物をポジ型レジストとして使用するときの効果をより高めるために、シリコンウエハー上に本発明の組成物を塗布し、プレバークおよび露光を行った後、70~140℃で加熱してから現像することができ、さらに70~140℃で加熱しながら、紫外線を照射することもできる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を合成例および実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの合成例および実施例に制約されるものではない。

【0050】実施例中のMwの測定およびレジスト性能の評価は下記の方法によって行なった。

【0051】Mw：東洋ソーダ社製GPCカラム（G2000H<sub>8</sub>：2本、G3000H<sub>8</sub>：1本、G4000H<sub>8</sub>：1本）を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0052】感度：ニコン製-NSR1755G7A縮小投影露光機（レンズの開口係数：0.54、g線露光機）またはNSR150516A縮小投影露光機（レンズの開口係数：0.45、i線露光機）にて露光時間を変化させて、露光を行ない、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を用いて25℃で60秒間現像し水でリンスした後、乾燥してウエハー上にレジストパターンを形成させ、0.6μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）を、1対1の線幅で形成する露光時間（以下、「最適露光時間」または「感度」と称する）を求めた。

【0053】解像度：最適露光時間において、解像している最小のレジストパターンの寸法を調べた。

現像性：スカムや現像残りを調べた。

パターン形状：最適露光時間におけるレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べた。添付図面の図2にパターン形状の良し悪しを模式的に示した。

【0054】フォーカス許容性：最適露光時間で焦点深度を変化させて、露光を行ない、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を用いて25℃で60秒間現像し水でリンスした後、乾燥してウエハー上にレジストパターンを形成させ、NSR1755G7A縮小投影露光機を使用の場合は、0.6μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）の断面形状を、NSR150516A縮小投影露光機を使用の場合は、0.5μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）のレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べた。レジストパターンの線幅が、最適焦点深度（焦点深度を変化させないで形成させたレジストパターンの線幅を意味する。）におけるレジストパターンの線幅に対し、±0.02μm以内となる範囲をフォーカス許容性とした。



13

【0055】保存安定性：自動微粒子計測器（H I A C R O Y C O 微粒子計測器）にて、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する微粒子の数が $5\text{個}/\text{ml}$ になるように濾過して得た感放射線性樹脂組成物を $35^\circ\text{C}$ に維持した恒温槽に入れ3か月間保存した後、再び自動微粒子計測器に\*

m-クレゾール

3,5-キシレノール

37重量%ホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）

シュウ酸・2水和物

を仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら35分間、重縮合を行った※

m-クレゾール

3,5-キシレノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応容器内の圧力を $30\sim 40\text{mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、3,5-キシレノールを除去した。次いで、溶融した樹脂を室温に戻して回収した。この樹脂を、エチルセロソルブアセテートに固形分が20重量%となるよう★

m-クレゾール

2,3,5-トリメチルフェノール

ホルマリン

シュウ酸・2水和物

を仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら60分間、重縮合を行った☆

m-クレゾール

2,3,5-トリメチルフェノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応容器内の圧力を $30\sim 40\text{mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノールを除去した。次◆

m-クレゾール

p-クレゾール

3,5-キシレノール

ホルマリン

シュウ酸・2水和物

を仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら60分間、重縮合を行った＊

m-クレゾール

3,5-キシレノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応器内の圧力を $30\sim 40\text{mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノールを除去し

m-クレゾール

p-クレゾール

14

\*て、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する微粒子の数（ $\text{個}/\text{ml}$ ）を測定した。

【0056】合成例1

攪拌機、冷却管および温度計を装着したセパラブルフラスコに、

27.0g（0.250モル）

52.2g（0.427モル）

（ホルマリン）

130.3g（1.605モル）および

0.731g（0.00580モル）

※後

108.0g（0.999モル）

13.1g（0.107モル）

★溶解したのち、この樹脂溶液の重量に対し、2倍量のメタノールおよび等量の水を加えて、攪拌放置した。2層に分離したのち、樹脂溶液（下層）をとり出し、濃縮・脱水・乾燥して樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（1）」と称する）。

【0057】合成例2

合成例1と同様なセパラブルフラスコに、

104.0g（0.962モル）

14.0g（0.103モル）

125.3g（1.544モル）

1.558g（0.0120モル）

☆後、

26.0g（0.240モル）

56.1g（0.412モル）

30◆いで、合成例1と同じ操作を繰り返し、樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（2）」と称する）。

【0058】合成例3

合成例1と同様なセパラブルフラスコに、

19.3g（0.178モル）

38.5g（0.356モル）

52.2g（0.428モル）

137.3g（1.693モル）および

0.731g（0.00580モル）

40\*後、

77.0g（0.713モル）

13.0g（0.107モル）

た。次いで、合成例1と同じ操作を繰り返し、樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（3）」と称する）。

【0059】合成例4

合成例1と同様なセパラブルフラスコに、

45.0g（0.416モル）

110.0g（1.172モル）

15	16
ホルマリン	150.0 g (1.849モル) および
シュウ酸・2水和物	0.233 g (0.00185モル)
を仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保ち、攪拌しながら90分間、重縮合を行った*	*後、
m-クレゾール	45.0 g (0.713モル)
を加え、さらに90分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を180℃まで上げ、同時に反応器内の圧力を30~40mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、※	※p-クレゾールを除去した。次いで、合成例1と同じ操作を繰り返し、樹脂Aを回収した(以下、この樹脂を「樹脂A(4)」と称する)。
樹脂A(1)	80 g
化合物B(1)	
1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン	
(以下、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンを化合物B(1)と略す)	20 g
化合物C(1)(1,2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo.90	0.02 g
ビルビン酸エチル	334 g
を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。得られた溶液をシリコン酸化膜を有するシリコンウエハ上に塗布した後、ホットプレート上で90℃にて2分間プレバークして厚さ1.2μmのレジスト膜を形成★	★し、露光し、次いで、110℃にて1分間バークし、現像してレジストパターンを形成した。このレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。
樹脂A(2)	80 g
化合物B(2)	
1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン(以下、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンを化合物B(2)と略す)	20 g
化合物C(2)(1,2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo.90	0.02 g
ビルビン酸エチル	334 g
を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性☆	☆能を試験した。結果を表1に示す。
樹脂A(3)	80 g
化合物B(3)	20 g
1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを化合物B(3)と略す)	20 g
化合物C(2)(1,2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo.90	0.02 g
ビルビン酸エチル	334 g
を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性	能を試験した。結果を表1に示す。
樹脂A(2)	80 g
化合物B(2)	20 g
化合物C(3)(1,2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo.90	0.02 g

17

ピルビン酸エチル

18

334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブラン  
フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。  
得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性\*

\*能を試験した。結果を表1に示す。  
【0064】実施例5

樹脂A (4)

80 g

化合物B (1)

20 g

化合物C (3) (1,2-キノンジアジド化合物)

30 g

ポリフローNo. 90

0.02 g

ピルビン酸エチル

334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブラン  
フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。  
得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性

10 能を試験した。結果を表1に示す。  
【0065】  
【表1】

表1 レジスト性能の試験結果

	脂肪A		化合物B		化合物C		溶剤D		界面活性剤		レジスト性能試験結果						
	種類	[Mw]	種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)	照射光	感度 msec	解像度 μm	現像性 の形状	パターン の形状	フォークス 許容性 μm	保存 安定性 個/1ml
実施例1	A (1)	[7900] 80	B (1)	20	C (1) 30	EP 334	PF 0.02				g	370	0.40	良好	良好	2.5	3
実施例2	A (2)	[8100] 80	B (2)	20	C (1) 30	EP 334	PF 0.02				g	380	0.40	良好	良好	2.4	5
実施例3	A (3)	[8900] 80	B (3)	20	C (2) 30	EP 334	PF 0.02				i	410	0.36	良好	良好	2.5	4
実施例4	A (2)	[8100] 80	B (2)	20	C (3) 30	EP 334	PF 0.02				i	860	0.36	良好	良好	2.3	2
実施例5	A (4)	[6700] 80	B (1)	20	C (3) 30	EP 334	PF 0.02				i	370	0.38	良好	良好	2.2	4

実施例1～2はg線(436nm)、実施例3～5はi線(365nm)で露光した。

B (1) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン  
B (2) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-4-ヒドロキシフェニル)1-メチルエチル]フェニルエタン  
B (3) : 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン  
C (1) : 2,3,4,4'-テトラヒドロキノリン-5-スルホン酸クロリド(3.3モル)との縮合物。  
C (2) : 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(1モル)と  
1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物。  
C (3) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-4-ヒドロキシフェニル)1-メチルエチル]フェニルエタン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物。

溶剤D : EPはビルビン酸エチルの略。  
界面活性剤 : PF90はポリフローNo.90 (共栄社油脂化学工業社製)の略。

## 【0066】比較例1

樹脂A (1)	80 g
化合物B (1)	20 g
化合物C (1) (1,2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo.90	0.02 g
エチルセロソルブアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験

した。結果を表2に示す。

## 【0067】比較例2

樹脂A (2)	80 g
---------	------

21

22

化合物B (2)	20 g
化合物C (1) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo. 90	0.02 g
メチルセロソルブアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1  $\mu$ mのメンブラン  
フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた  
溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験\*

\*した。結果を表2に示す。

【0068】比較例3

樹脂A (3)	80 g
化合物B (3)	20 g
化合物C (3) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo. 90	0.02 g
3-メトキシプロピルアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1  $\mu$ mのメンブラン  
フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた  
溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験※

※した。結果を表2に示す。

【0069】比較例4

樹脂A (2)	80 g
化合物B (2)	20 g
化合物C (2) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローNo. 90	0.02 g
3-メチル-3-メトキシブチルアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1  $\mu$ mのメンブラン  
フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた  
溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験

した。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

表2 レジスト性能の試験結果

	脂肪A 種類 [Mw] 添加量 (重量部)	化合物B 種類 添加量* (重量部)	化合物C 種類 添加量* (重量部)	溶剤D 種類 添加量* (重量部)	界面活性剤 種類 添加量* (重量部)	レジスト性能試験結果					
						照射光	感度 msec	解像度 μm	現像性 パターンの形状	フォーカス 許容性 μm	保存 安定性 個/ml
比較例1	A (1) [7900] 80	B (1) 20	C (1) 30	ECA 334	PF 0.02	g	340	0.50	良好	不良	1.5 162
比較例2	A (2) [8100] 80	B (2) 20	C (1) 30	MCA 334	PF 0.02	g	370	0.55	良好	良好	1.5 >10 <sup>3</sup>
比較例3	A (3) [8900] 80	B (3) 20	C (3) 30	MPA 334	PF 0.02	i	400	0.45	不良	良好	1.5 >10 <sup>3</sup>
比較例4	A (2) [8100] 80	B (2) 20	C (2) 30	MBA 334	PF 0.02	i	350	0.45	不良	良好	1.5 >10 <sup>3</sup>

比較例1～2はg線(436nm)、比較例3～4はi線(365nm)で露光した。  
B (1)、B (2)、B (3)、C (1)、C (2)、C (3)、溶剤Dおよび界面活性剤は表1と同じ。

【0071】

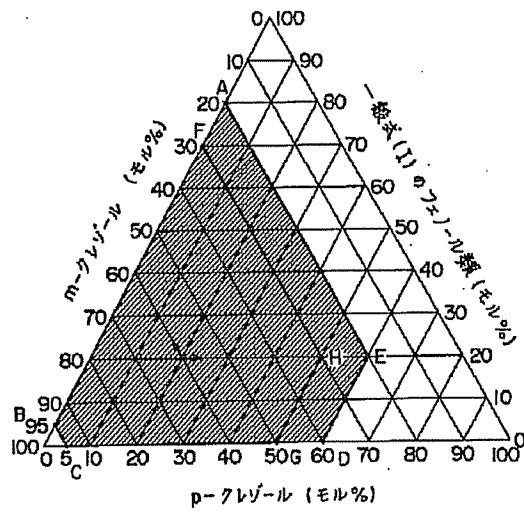
【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状にすぐれ、しかも保存安定性に優れたポジ型ホトレジストに好適である。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の好ましい組成割合を示している。

【図2】 レジストパターンの断面形状の模式図である。

【図1】



【図2】

